ÜBER

DAS FUNKENSPECTRUM DES CALCIUMS UND DES LITHIUMS

UND

SEINE VERBREITERUNGS- UND UMKEHRUNGSERSCHEINUNGEN.

VON

J. M. EDER UND E. VALENTA.

(Mit 1 Tafel.)

VORGELEGT IN DER SITZUNG AM 7. JULI 1898.)

Das Funkenspectrum des Calciums wurde in seinem sichtbaren Theile von Huggins, Thalén, Kirchhoff[1], im ultravioletten Theile von Prof. Dr. Franz Exner und Dr. E. Haschek[2] untersucht. Da wir selbst vor längerer Zeit eine Reihe der stärkst brechbaren Calciumlinien mittelst eines Quarzspectrographen (mit einem Prisma) untersucht und ihre Wellenlängen bestimmt hatten[3], Exner und Haschek aber in diesem Theile des Spectrums mit ihrem Gitterspectrographen keine Linien erhielten, so griffen wir die Sache neuerdings auf. Zunächst suchten wir festzustellen, in wie weit die angewandten Apparate hiebei von Einfluss gewesen sein könnten, da wir wiederholt beobachtet hatten[4], dass der Quarzspectrograph im äussersten Ultraviolett viel lichtstärker ist, als der Gitterspectrograph. Zur Erzeugung des Calciumfunkens bedienten wir uns (ebenso wie vor 6 Jahren) metallischer Calciumelektroden und eines sehr kräftigen Ruhmkorff's Inductoriums, welches einen intensiven stark knatternden Funken von grosser Helligkeit lieferte.

Wir verwendeten jedoch an Stelle des Quarzspectrographen unser grosses Concavgitter (wie Exner und Haschek). Die damit erzielten Spectrumphotogramme zeigten gleichfalls die von uns im brechbarsten Theile seiner Zeit beobachteten Linien (mit Ausnahme einiger besonders schwacher und einiger zweifelhafter von uns deshalb in den Tabellen nicht geführten), jedoch musste die Belichtungszeit bei Verwendung des kräftigsten Calciumfunkens auf 1—2 Stunden ausgedehnt werden; daraus geht hervor, dass

---

[1] Watt's Index of Spectra 1889, S. 24, Kayser, Spectralanalyse 1883, S. 252, Londoner Spectrum Analysis 1898, S. 109.

[2] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. Mathem.-naturw. Classe, Bd. 106, Abth. II *a* 1897, S. 1131.

[3] Eder-Valenta. Akademieanzeiger der kais. Akad. d. Wiss. in Wien (1892).

[4] Eder-Valenta. Über das Emissionspectrum des Kohlenstoffes und Siliciums, Denksch. LX. Bd. 1892 und Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien, Mathem.-naturw. Cl., Abth. II *a* 1898.

man sehr wohl auch mit dem Gitterspectrographen im brechbarsten Ultraviolett ($\lambda < 2889$) die von uns seiner Zeit angegebenen Calciumlinien nachweisen kann.

Benützt man jedoch Chlorcalcium, sei es auf Eisenelektroden aufgeschmolzen nach Exner und Haschek oder wie Gramont[1] vorgeht, so treten die Nebenlinien so lichtschwach auf, dass man sie kaum nachweisen kann und sie sich der Beobachtung sehr leicht entziehen.

Dies tritt nicht nur beim Calcium ein, sondern auch bei den Alkalimetallen; auch in diesem Falle erhielten wir mit metallischem Kalium und Natrium bei unserer Versuchsanordnung viel mehr Linien, welche unzweifelhaft dem Linienspectrum des Kaliums und Natriums angehören,[2] als die Herren Exner und Haschek.

Um die Frage über das complete Linienspectrum des Calciums zu klären und uns zu überzeugen, ob denn thatsächlich so viele Calciumlinien, welche Kayser und Runge im Bogenspectrum auffanden, im Calciumfunkenspectrum fehlen, stellten wir eine Reihe von Spectrumphotogrammen des Calciumfunkens mit unserem grossen Concavgitter[3] her, bedienten uns jedoch meistens des Spectrums II. Ordnung und photographirten das Eisenfunken-, respective Bogenspectrum daneben, so dass wir correcte Coïncidenzen erhielten, indem die als Verunreinigung des von uns verwendeten Calciums im Calciumspectrum auftretenden schwachen Eisenlinien mit den entsprechenden Linien der Vergleichsspectren völlig zusammenfielen.

Unser metallisches Calcium war auf elektrolytischem Wege von Dr. Schuchardt hergestellt und enthielt an Verunreinigungen geringe Mengen von Eisen, Mangan, Magnesium, Strontium, Lithium und Silicium, ferners konnten Kohlenstofflinien beobachtet werden (vom anhängenden Petroleum herrührend), namentlich die ultraviolette Kohlenstoff-Hauptlinie $\lambda = 2478{\cdot}5$ und in sehr geringem Masse die sogenannten Cyanbanden.

Unsere Messungen im Spectrum II. Ordnung geben wir mit drei Decimalstellen einer Angström'schen Einheit an. Die Fehlergrenze dürfte bei den schärferen Calciumlinien durchschnittlich $0{\cdot}01-0{\cdot}02$ Angström'sche Einheit betragen, bei den unscharfen Calciumlinien und jenen, welche am Spectrum I. Ordnung (äusserstes Ultraviolett) gemessen wurden, im Maximum $0{\cdot}05$ A. E.

Linien, welche uns besonders interessirten, massen wir am Spectrum III. Ordnung und erzielten naturgemäss eine entsprechend höhere Genauigkeit.

Wir lassen nunmehr die von uns aufgestellten Wellenlängen der Linien des Calciumfunkenspectrums folgen und stellen die von Exner und Haschek gefundenen Zahlen daneben, und schliesslich die Linien des Bogenspectrums nach Kayser und Runge. Das Flammenspectrum der Calciumverbindungen haben wir bereits früher untersucht[4] und wiederholen die sehr beachtenswerte Thatsache, dass von $\lambda = 6440$ bis 3420 von allen Linien des metallischen Calciums nur die eine violette Linie $\lambda = 4227$ im Flammenspectrum der Calciumverbindung auftritt, während alle anderen Hauptlinien des Funkens oder Bogens fehlen.

In nachfolgender Tabelle sind sämmtliche Wellenlängen auf Rowlands Standards bezogen; die Intensitäten sind in der Weise angegeben, dass 10 die stärkste und 1 die geringste bedeutet.

---

[1] Chem. Centralbl. 1898, S. 1154. Gramont bringt die zu untersuchenden Verbindungen auf einen passenden Platin- oder Graphitspatel zwischen die unter einen spitzen Winkel geneigten Pole und lässt den Funken über die geschmolzene Masse überspringen.

[2] Siehe Eder und Valenta: Über das Spectrum des Kaliums, Natriums und Cadmiums, diese »Denkschriften« Bd. LXI, 1894.

[3] Beschrieben in diesen »Denkschriften« Bd. LXVII, 1898, Spectrum des Schwefels.

[4] Siehe Eder und Valenta: Über den Verlauf der Bunsen'schen Flammenreactionen im Ultraviolett. Denkschr. d. kais. Akad. d. Wiss. LX. Bd., 1893.

Calcium Funkenspectrum				Bogenspectrum		
Eder und Valenta (metall. Ca)	i	Bemerkung	Exner und Haschek (geschmolz. Ca = Salze)	Kayser und Runge	i	Bemerkung
6499·9	8			6499·85	4	
6493·9	10			6493·97	4	
6471·9	8			6471·85	4	
6462·8	10			6462·75	6	umgekehrt
6449·99	8			6449·99	4	
6439·4	10			6439·36	10	umgekehrt
6169·9	5			6169·87	6	
6169·4	5	von uns gesehen aber nicht gemessen		6169·36	4	
6166·8	5			6166·75	4	
—				6163·98	4	
6162·5	10			6162·46	10	umgekehrt
				6161·60	3	»
6122·5	10			6122·46	10	»
6102·99	8			6102·99	8	»
				5867·94	5	verbreitert nach Roth
5857·7	8			5857·77	10	unscharf
5603·009	5	scharf		5603·06	8	
5601·475	5	»		5601·51	8	
5598·681	5	ziemlich scharf		5598·68	8	unscharf
5594·632	6	»		5594·64	10	»
5590·324	4	scharf		5590·30	8	
5588·948	6	etwas verbreitert		5588·96	10	
5582·167	4	scharf		5582·16	8	
5513·120	2	verbreitert nach Violett		5513·07	8	
5349·619	5	scharf		5349·66	10	
5270·463	5	»		5270·45	10	
5265·720	5	»		5265·79	8	
5264·402	3	»		5264·46	5	
5262·365	3	»		5262·48	5	
5261·863	3	»		5261·93	5	
				5260·58	4	
				5189·05	5	
5188·977	2	ziemlich scharf				
5041·920	1	verschwommen		5041·93	8	unscharf nach Roth
4878·360	4	scharf		4878·34	10	»
4847·2	1	undeutlich		4847·22	4	unscharf nach Violett
				4833·85	1	»
				4823·04	1	»
				4807·47	1	»
				4685·40	4	»
				4624·71	1	»
4586·086	6	verbreitert nach Roth		4586·12	10	
4581·618	5	ziemlich scharf		4581·66	8	
4578·780	4	»		4578·82	8	
4527·183	4	verbreitert nach Roth		4527·17	5	
				4512·73	1	unscharf
				4509·89	1	»
				4508·04	1	»
4481·34	2	sehr stark verbreitert [1]	4481·7			
4467·929	1	undeutlich				
4466·625	1	»				
4456·786	3	scharf		4456·81	4	
4456·057	7	»	4456·06	2	4456·08	2	umgekehrt
4454·919	7	verbreitert	4454·93	5	4454·97	10	»
4444·087	1	sehr schwach				
4442·963	1	»				
4435·838	6	scharf	4435·84	3	4435·86	8	umgekehrt
4435·124	6	verbreitert	4435·12	4	4435·13	10	»
4425·616	8	beiderseitig verbreitert	4425·62	3	4425·61	10	»
4355·467	3	stark nach Roth verbreitert			4355·41	5	verbreitert
4333·932	1						
4330·313	2						
4318·798	8	ein wenig nach Violett verbreitert	4318·79	3	4318·80	8	umgekehrt

[1] Fraglich, ob zu Calcium gehörig, wahrscheinlich Magnesium.

Calcium Funkenspectrum					Bogenspectrum		
Eder und Valenta (metall. Ca)	*i*	Bemerkung	Exner und Haschek (geschmolz. Ca = Salze)		Kayser und Runge	*i*	Bemerkung
4314·148	2						
4310·585	1						
4307·864	5		4307·92	2	4307·91	8	umgekehrt
4302·676	9		4302·70	6	4302·68	10	»
4299·133	8		4299·14	3	4299·14	5	
4289·534	8		4289·55	3	4289·51	8	umgekehrt
4283·125	8		4283·18	3	4283·16	8	»
4278·018	2						
4277·403	1						
4271·760	1	stark verbreitert					
4240·515	2	verschwommen	4240·55	1	4240·58	4	
4238·587	1	sehr undeutlich					
4226·870	8	umgekehrt, Hauptlinie	4266·88	10	4226·91	10	umgekehrt
4130·98	1	sehr undeutlich					
4127·96	1	»					
4123·39	1	»					
4098·876	2	verbreitert, unscharf nach Roth			4098·82	4	verbreitert nach Roth
4095·243	2	»			4095·25	2	»
					4092·93	2	»
4057·980	3	scharf					
3979·208		umgekehrt, ist wahrscheinlich ein Gespenst					
3973·908	2	scharf	3973·87	2	3973·89	5	verbreitert nach Roth
3968·638	10	umgekehrt, Hauptlinie	3968·62	80	3968·63	10	umgekehrt
3957·960		umgekehrt, ist wahrscheinlich ein Gespenst					
3957·232	4	ziemlich scharf	3957·23	1	3957·23	5	verbreitert nach Roth
3949·101	3	»	3949·03	1	3949·09	4	»
3933·803	10	umgekehrt, Hauptlinie	3933·81	100	3933·83	10	umgekehrt
3923·345	10	umgekehrt, ist wahrscheinlich ein Gespenst					
3915·388	1	schwach					
3909·980	1	»					
3905·691	4	scharf					
3856·153	2	bandartig verbreitert					
3826·506	4	ziemlich scharf					
3759·419	3	scharf					
3747·151	4	bandartig verbreitert					
3737·090	10	einseitig nach Roth verbreitert (Hauptlinie)	3737·25	15	3737·08	4	
3716·193	2	verbreitert nach Roth					
3706·190	10	einseitig nach Roth verbreitert (Hauptlinie)	3706·25	10	3706·18	4	
3696·429	2	verbreitert nach Roth					
3685·317	3	scharf					
3653·606	2				3653·62	4	
3644·466	8		3644·53	2	3644·45	10	umgekehrt
3630·812	6	verbreitert nach Violett	3630·8	1	3630 82	8	»
3624·162	5	»	3624·1	1	3624·15	8	»
3601·957	2	bandartig verbreitert					
3594·259	1	ziemlich scharf					
3587·156	4	stark verbreitert, bandartig					
3535·60	2	ziemlich scharf					
3510·97	4	»					
3505·00	5	scharf					
3487·87	2	verbreitert gegen Roth			3487·76	5	verbreitert nach Roth
3474·96	2	bandartig gegen Roth verbreitert			3474·98	4	»
					3468·68	4	»
3456·58	2	ziemlich scharf					
3444·53	3	scharf					
3387·99	3	»					
3372·930	6	»					
3361·374	6	»			3361·92	8	verbreitert nach Violett
3349·508	6	»			3350·22	8	»
3349 199	4	»					
					3344·49	5	»
3335·30	2	»					
3332·26	2	verschwommen					
3329·60	3	scharf					
3323·09	6	»					
					3286·26	4	verbreitert nach Roth
3278·74	2	scharf					
					3274·88	2	verbreitert nach Roth
					3269·31	2	»
3261 70	4	»					
3248·71	3	»					
3242·11	3	»					
3239·15	3	»					
3236·70	5	»					
3234 68	6	»					
					3225·74	4	unscharf nach Roth
3224·42	1	»					
3223·00	2	»					
3218·45	1	schwach					
3217·05	1	»					
					3215·15	4	unscharf nach Violett
					3209·68	2	»
3181·409	8	umgekehrt (nach Roth verbreitert)	3181·51	7	3181·40	4	
3179·447	10	umgekehrt nach Roth verbreitert (Hauptlinie)	3179·60	10	3179·45	5	
3170·2	1	undeutlich			3170·23	1	unscharf
					3166·95	1	sehr unscharf
3159·013	10	umgekehrt nach Roth verbreitert (Hauptlinie)	3159·11	10	3158·98	5	
					3150·85	2	unscharf
					3140·91	2	»
					3136·09	1	»
					3117·74	1	sehr unscharf
					3107·96	1	»
3103·92	2	ziemlich scharf					
					3101·87	8	»
3092·84	8	»					
3088·11	4	»					
3082·21	8	»					
3078 67	3	»					
3075·39	2	»					
3073·06	1	»					
3066·40	3	verbreitert					
3009·32	3	scharf	3009·29	1			
3006·98	4	»	3006·95	1	3006·95	1	
2999·74	2				2999·76	4	
2997·2	1	undeutlich			2997·42	4	
2995·08	3	scharf	2995·04	1	2995·06	4	
2936·83	4	verbreitert					
2928·92	4	»					
2816·44	2	verschwommen					
2660·53	4						
2575·22	3						
2568·09	3						
2398·73	2	verbreitert, undeutlich			2398·66	1	umgekehrt
2373·24	2						
2313·02	1						
2309·20	1						
2290·09	1						
2275·44	2				2275·60	5	umgekehrt
2259·5 [1]	1/2	verschwommen					
2208·95	2						
2200·5 [1]	1/2	verschwommen			2200·84	2	umgekehrt
2198·03	2						
2133·0 [1]	1/2						
2131·2 [1]	1/2						
2123·0 [1]	1/2						
2113·01	1						
2103 47	1						
2099·87	1						
2086·64	1						
2081·53	1						

[1] Lichtarm und verbreitert; nur mit Quarzspectrographen nachweisbar.

Vergleicht man die von uns gemessenen Linien mit den daneben stehenden von Exner und Haschek gefundenen Linien des Calciumfunkenspectrums, so ergibt sich zweifellos, dass die letztgenannten Forscher ein unvollkommen entwickeltes Funkenspectrum des Calciums vor sich hatten. Ferner müssen wir bemerken, dass aus diesem unvollkommen entwickelten Spectrum noch die von Exner und Haschek geführten Linien $\lambda = 4486 \cdot 1$ und $2889 \cdot 67$ zu streichen sind, da sie im Funkenspectrum des metallischen Calciums nicht vorkommen. Wir müssten diese Linien (falls sie wahre Ca-Linien wären) schon deshalb gefunden haben, weil wir viel schwächere Linien, welche in Exner und Haschek's Calciumspectrum nicht mehr auftraten, noch mit Leichtigkeit nachweisen konnten; dagegen sind in diesem Spectralbezirk andere lichtarme und schwer nachweisbare Linien vorhanden, welche eben nur bei Verwendung von metallischen Calciumelektroden deutlich auftreten.

Vergleicht man das Funkenspectrum des metallischen Calciums mit dem Calciumbogenspectrum, so fällt die verhältnissmässig grosse Übereinstimmung beider im weniger brechbaren Theile auf, indem dort so ziemlich alle stärkeren Linien des Funkens auch als starke Linien im Bogen auftreten; erst im brechbareren Ultraviolett erweist sich das Funkenspectrum mit mehreren ziemlich starken Linien als linienreicher und treten merkliche Unterschiede auf.

Ferner wäre als bemerkenswerthes Ergebnis anzuführen, dass im completen Calciumfunkenspectrum unter den einseitig nach Roth verbreiterten Linien auch mehrfach solche gefunden wurden, welche auch im Bogenspectrum (Kayser und Runge) mit genau derselben Charakteristik auftreten ($\lambda = 4098$, 4095, 3487, 3474); anderseits kommen im Calciumbogenspectrum nach Roth verbreiterte Linien vor, welche im Funkenspectrum scharf erscheinen und vice versa.

Es ist also auf Grund unserer Beobachtungen nicht thunlich, einen Unterschied zwischen Bogen- und Funkenspectrum darin zu suchen, dass die Linien im Funkenspectrum nach Roth verwaschen sind, und im Bogenspectrum scharf erscheinen.

Vielmehr ist diese Verbreiterungserscheinung gewisser Linien gegen Roth, anderer gegen Violett, anderer aber gleichmässig nach beiden Seiten eine allgemein unter den verschiedensten Variationen auftretende Erscheinung, welche nicht nur dem Calciumfunken, sondern auch dem Bogen zukommt. Unter den gegen Roth verwaschenen Linien des Funkens sind $\lambda = 3737$, 3706, 3181, 3179 und 3159 besonders auffallend. Bei diesen Linien bemerkt man auch das excentrische Umkehrungsphänomen, d. h. die Umkehrungserscheinung liegt nicht in der Mitte einer symmetrischen dicken Linie, sondern mehr gegen Violett zu oder mit anderen Worten, die gegen Roth zu liegende Seite der nicht umgekehrten Umgebung ist stärker verbreitert und intensiver als die andere Seite. Diese Verbreiterungserscheinung gegen Roth, welche den Eindruck einer Linienverschiebung macht, erwähnen Exner und Haschek, sie geben an, dass die umgekehrten Linien des Funkens mit denselben aber nicht umgekehrten Linien des Funkens nicht coïncidiren [1], sondern, dass die letzteren um durchschnittlich $0 \cdot 11$ A. E. gegen Roth verschoben seien, was sie im Sinne der Untersuchungen Humphrey und Mohlers, Jewells u. A. als Folge der grösseren Dampfdichte oder vielleicht des local gesteigerten Druckes im Funken deuten; sie nehmen an, dass im stark prasselnden Funken des von ihnen verwendeten Inductoriums eine grosse Druckdifferenz (12—14 Atmosphären) in der Funkenbahn vorhanden sei. Da wir das Phänomen der Linienverschiebung beim Argon [2] und Schwefelspectrum [3] selbstständig entdeckt hatten, so interessirten uns die geschilderten Erscheinungen im Calciumfunken in hohem Grade und wir wiederholten die Versuche. In der That erhielten wir bei unseren ersten Versuchen Spectrumphotogramme (I. Ordnung), welche das Verschiebungsphänomen zu bestätigen schienen. Wir erzeugten nämlich einen möglichst intensiven knatternden Funken zwischen Calciumelektroden mit Hilfe eines grossen Ruhmkorff'schen Inductoriums unter Einschaltung einer entsprechenden Anzahl von Leydenerflaschen und erhielten präcise Umkehrungserscheinungen, daneben photographirten wir das Spectrum des Funkens zwischen zwei mit ein wenig Kalksalzlösung imprägnirten Kohlenspitzen und erhielten dieselben Linien nicht umgekehrt, sondern als merklich breite dichte Streifen, deren Mitte wir massen und dabei eine scheinbare Verschiebung nach Roth fanden. Es gelang uns jedoch nicht auch nur annähernd constante Zahlen dieser Verschiebungen zu erhalten, sondern sie schwankten bei einem und demselben Funken bei verschiedenen rasch hintereinander erfolgten Aufnahmen, und verschieden kräftiger, länger oder kürzer dauernder Entwicklung des latenten Bildes. Die Schwankung betrug zum Beispiel bei einer Versuchsreihe $0 \cdot 024$ bis $0 \cdot 105$ A. E. und noch mehr, auch schien uns die Art der Entwicklung (hart oder weich arbeitende Entwickler) und der Platten selbst das Resultat zu beeinflussen.

[1] Die Coïncidenz der umgekehrten Linien des Funkenspectrums mit den umgekehrten Linien des Bogens geben Exner und Haschek zu.

[2] Denkschr. d. kais. Akad. d. Wiss., Wien 1896.

[3] a. a. O. Bd. LXVI. 1898.

Um die Phänomene mit grösster Genauigkeit verfolgen zu können, arbeiteten wir mit den Spectren II. und III. Ordnung, erzielten somit eine bedeutend grössere Auflösung als jene es war, welche unsere Vorgänger beim Studium dieser Linien zur Anwendung gebracht hatten.

Die Expositionszeit war bei mehr als einem Dutzend Aufnahmen sehr stark variirt und die Bromsilberplatten und Entwickler waren derartig gewählt worden, dass die Gradation der Spectrumphotogramme eine möglichst zarte war und die Details jeder einzelnen verbreiterten Linie deutlich erkennen liess.

Wir photographirten nicht nur die Umkehrungsphänomene bei den einseitig verbreiterten Linien, sondern auch bei den anderen beiderseits scharfen Liniengruppen und geben ein getreues Facsimile in der heliographischen Abbildung unserer Tafel. Die Spectrumphotogramme der Linien $\lambda = 3181$, 3179 und 3159 stammen vom Spectrum III. Ordnung, jene der Linien $\lambda = 4455$, 4454, 4435 und 4425 vom Spectrum II. Ordnung und wurden gleichzeitig auf ein und derselben Platte erhalten. Zur grösseren Deutlichkeit haben wir diese Photogramme noch mässig (circa 4mal) vergrössert, was bei der grossen Schärfe der Aufnahmen leicht möglich war, ohne dass diese wesentlich beeinträchtigt worden wäre.

Zunächst beschreiben wir die normalen Umkehrungserscheinungen von gleichmässig scharfen oder symmetrisch verbreiterten Linien z. B. Calcium $\lambda = 4454$, $4435 \cdot 1$ (siehe die Tafel), denn diese Phänomene sind typisch:

1. Eine gleichmässig scharfe oder symmetrisch beiderseits verbreiterte Linie kehrt sich genau centrisch um und die von einer Verunreinigung oder schwachen Metalldampf hervorgebrachte nicht umgekehrte Linie coïncidirt völlig mit der Umkehrungserscheinung und zwar im Funken und Bogen untereinander, wie unsere Aufnahme klar zeigt.

2. Bei jenen Linien, welche einseitig verbreitert oder einseitig intensiv scharf, gegen die andere Seite aber unscharf und allmälig verbreitert erscheinen, verlaufen die Umkehrungserscheinungen im Allgemeinen anders.

Zunächst beobachteten wir, dass bei derartigen gegen Roth verbreiterten Linien, z. B. die Linie $\lambda = 3179$ und 3159 des Calciumfunkenspectrums (siehe Tafel). ferner bei $\lambda = 3737$ und 3706, die einseitige Verbreiterung keineswegs derartig erfolgt, dass um den hellsten Theil der Linie, (welche durch sehr kurze Belichtung zu constatiren ist) sich die unscharf verlaufende starke Verbreiterungserscheinung ausschliesslich gegen Roth erstreckt. Vielmehr wird die scharfe Kante gleichfalls, aber ganz wenig gegen Violett verbreitert, so dass dieselbe keine völlig constante Lage besitzt, sondern etwas gegen Violett vorrückt und zwar liegt das Maximum der Helligkeit solcher Linien gegen die violette Seite.

Es ist also ausserordentlich schwer bei einigermassen länger belichteten derartigen Linien eine constante Wellenlängemessung zu machen, nur durch sehr kurze Belichtung und sorgfältige photographische Hervorrufung lässt sich die Wellenlänge der dominirend hellen Stelle der Linie mit constanter Genauigkeit bestimmen und sie entspricht der Hauptschwingung der spectralen Lichterscheinung.

Bringt man bei derartigen Linien durch Vermehrung der Dampfmenge etc. die entsprechenden Umkehrungserscheinungen hervor, so erscheinen diese unsymmetrisch, ebenso wie die nicht umgekehrten Linien; es tritt die von Exner und Haschek mit uns ganz übereinstimmend geschilderte excentrisch nach Violett verschobene Umkehrungserscheinung auf.

Eine von uns im Funkenspectrum III. Ordnung angestellte umfangreiche Versuchsreihe zeigte unzweifelhaft, dass bei sehr kurzer Belichtung und sorgfältiger Hervorrufung die nicht umgekehrte Linie mit

der Umkehrungserscheinung coïncidirt; die feinsten Linien von Calcium $\lambda = 3181, 3179, 3159$ auf unserer heliographischen Tafel zeigen diese Coïncidenz [1].

Der intensivste, also der dominirende Theil der nicht umgekehrten Linie bleibt bei längerer Belichtung [2] an derselben Stelle, daneben wird die gewaltige einseitige Verbreiterungserscheinung gegen Roth bemerklich, welche bei kräftiger Entwicklung und Anwendung von »hart und kräftig arbeitenden« Platten mit dem ursprünglichen Maximum zu einem scheinbar einheitlichen Streifen (dicke Linie) zusammenfliesst, misst man die Mitte, so erhält man variable Zahlenwerthe einer »Verschiebung gegen Roth«, oder richtiger: einer unscharf verlaufende Verbreiterungserscheinung gegen Roth [3]. Die scheinbare Mitte derselben schwankt mit der Expositionszeit und Entwicklungsart und man hat nicht die dominirende Lichterscheinung, sondern nur eine schwankende Nebenerscheinung fixirt. Dies zeigt unsere Heliogravure deutlich. (Noch deutlicher als die Heliogravure erscheint das Originalnegativ.) Man sieht, wie bei schwacher Belichtung und zarter Entwicklung die nicht umgekehrte Calciumlinie $\lambda = 3179$ und 3159 völlig mit den umgekehrten coïncidirt; ferners wie an derselben Platte bei längerer Belichtung in Folge einseitiger Verbreiterung die Linie nach Roth verschoben erscheint, wenn man die Entwicklung so leitet, dass die verbreiterte Linie gleichmässig dicht wird.

Ferner sieht man, dass bei der umgekehrten Linie genau dieselbe Verbreiterungserscheinung auftritt. Wir können also auf Grund unserer Beobachtungen sagen, dass die Verbreiterung gegen Roth nicht nur der nicht umgekehrten Linie zukommt, sondern, dass sie auch die Umgebung der entsprechend umgekehrten Linie zeigt. Auch bei letzterer liegt nächst der dominirend (durch die Umkehrungserscheinung charakterisirten) Wellenlänge des intensivsten Theiles der verbreiterten Linie genau dieselbe Verbreiterungserscheinung gegen Roth, so dass sich »Funke umgekehrt« und »Funke nicht umgekehrt« ganz analog verhalten. Da die Umkehrungserscheinung den intensivsten Theil der verbreiterten Linie schwächt, d. h. im Negativ hell gibt, so tritt die benachbarte einseitige Verbreiterungserscheinung um so kräftiger auf, ja es kann vorkommen, dass der intensiv dominirende Rand einer einseitig verbreiterten Linie durch beginnende Umkehrungserscheinungen so geschwächt wird, dass man die benachbarte Verbreiterungserscheinung als das Maximum der Linie zu erkennen glaubt. Dies zeigt auf unserer Tafel namentlich die Linie $\lambda = 3181$, meistens ist dieselbe nicht umgekehrt und jedermann würde auf Grund der vorliegenden Photographie in diesem Falle (bei reichlich exponirten Platten, wie der Mitteltheil der Figur) das Maximum der Linie viel weiter gegen Roth zu versetzen, wenn nicht die (hier ziemlich schwer erhältliche) Umkehrungserscheinung die Aufmerksamkeit erwecken würde, diese liegt excentrisch gegen Violett. Untersucht man aber einen mit wenig Calcium zwischen Kohlenelektroden oder anderen Elektroden erzeugten kräftigen Flaschenfunken, belichtet sehr kurz, so dass man die eigentliche Spectrallinie thunlichst frei von den begleitenden Nebenerscheinungen der Verbreiterung hält, so beobachteten wir stets völlige Coïncidenz.

Auf Grund unserer Versuche können wir also gegensätzliche Veränderungen der Wellenlängen der Linien im »Funken umgekehrt« und »nicht umgekehrt« nicht als thatsächlich existirend ansehen, wenigstens gelten sie nicht für die von den Herren Exner und Haschek angeführten Calciumlinien $\lambda = 3159$, 3179, 3181, 3706 und 3737. Die von den Genannten, auf Grund der scheinbaren Verschiebung der angeführten Calciumlinien und gestützt auf die Arbeiten Jewells, Humphrey und Mohlers (siehe Citat) über Variationen der Wellenlänge einzelner Linien zu Folge variablen Druckes und variabler Dichte des betreffenden Metalldampfes, gemachte Annahme eines enorm gesteigerten Druckes im Innern der Funkenbahn erscheint uns zweifelhaft.

---

[1] Die feinen, nicht umgekehrten Linien wurden durch Kohlenelektroden, welche mit wenig Calciumsalz absichtlich verunreinigt waren hergestellt; die Umkehrungserscheinung mit Calciumelektroden und stärkstem Flaschenfunken eines grossen Rhumkorff'schen Inductoriums erhalten.

[2] Abgesehen von den geringem Zuwachs gegen Violett.

[3] Stark exponirte etwas nach Violett verbreiterte Linien geben im entgegengesetzten Sinne stark abweichende Zahlen.

Keine Verschiebung der Linien beobachteten Exner und Haschek bei $\lambda = 4302, 4299, 4289, 4283, 4226, 3968, 3933$. Diese Linien sind es aber gerade, welche nach Humphrey und Mohler's grundlegenden Untersuchungen [1] Verschiebungen bei steigendem Drucke unterworfen sind. Wenn also im Calciumspectrum unter Zugrundelegung der Humphrey und Mohler'schen Untersuchungen auf einen enorm gesteigerten Dampfdruck geschlossen werden soll, so müssten doch in erster Linie die angeführten Humphrey und Mohler'schen Standards Verschiebungen zeigen, wenn man die Humphrey und Mohler'schen Schlussfolgerungen anwenden will. Die erwähnten Standards zeigen aber nach Exner und Haschek's eigenem Befunde, sowie nach unseren (mit grösserer Dispersion angestellten) Messungen keine Verschiebungsphänomene. Deshalb erachten wir die Annahme enormer Druckerscheinungen in der Funkenbahn des Calciumfunkens für nicht erwiesen und zweifelhaft.

Zum Schlusse bemerken wir noch, dass wir wiederholt experimentell die von Jewell, Humphrey und Mohler gemachte Beobachtung bestätigt fanden, dass die Verbreiterung oder Verschiebung bei steigendem Drucke nach Roth zu erfolgt. Aber wir glauben, dass kein Grund zur Annahme eines enorm hohen Druckes in der Funkenbahn vorhanden ist, wenn keine andere Stütze hiefür besteht, als die geschilderten Verbreiterungserscheinungen im Funkenspectrum des Calciums an der Luft bei gewöhnlichem Drucke. Wir fanden nämlich bei einigen Calciumlinien Erscheinungen die für das Gegentheil sprechen, indem andere Linien im Bogenspectrum nach Roth verbreitert erscheinen, dagegen im Funkenspectrum scharf bleiben.

Funkenspectrum des Lithiums.

Das Spectrum des Lithiums zeichnet sich durch seinen einfachen Bau und die geringe Anzahl der Linien sowohl im Bogen als auch im Funken aus und ist (wenn man das gesammte sichtbare und ultraviolette Spectrum in Betracht zieht) sogar linienärmer, als das Natriumspectrum.

Das Bogenspectrum wurde von Kayser und Runge [2] erschöpfend untersucht, sie fanden 18 Linien. Das ultraviolette Funkenspectrum des Lithiums untersuchten Exner und Haschek und zwar unter Anwendung von auf Eisen aufgeschmolzenem Lithiumsulfat. Sie konnten im ganzen ultravioletten Bezirk nur drei Lithiumlinien ($\lambda = 2815 \cdot 55$, $3232 \cdot 91$, $4603 \cdot 10$) finden.[3]

Uns interessirte besonders jene Lithiumlinie, welche Exner und Haschek mit der Wellenlänge $3232 \cdot 91$ bestimmten, weil sie von den Genannten als einer der Beweise angeführt wird (nächst Calciumlinien siehe oben), dass Linienverschiebungen zwischen Bogen und Funkenspectrum sich bemerkbar machen, aus denen sie die in unserer vorhergehenden Abhandlung »Über das Spectrum des Calciums etc.« citirten Schlussfolgerungen ziehen. Wir suchten das complete Funkenspectrum des Lithiums zu gewinnen und benützten metallische Lithiumelektroden (an der Luft) und einen starken Ruhmkorff'schen Flaschenfunken. Das metallische Lithium stellte uns Herr Hofrath Professor Dr. Ludwig freundlichst zur Verfügung; dasselbe war von ihm selbst auf elektrolytischem Wege dargestellt worden und es liessen sich in diesem Lithium nur Spuren von Magnesium und Kupfer spectralanalytisch nachweisen. Das letztere leistete uns bei den Wellenlängebestimmungen gute Dienste, indem die von Rowland als Standard benützte Hauptlinie des Kupfers $\lambda = 3247 \cdot 671$ dabei als sehr feine scharfe Linie in unseren Spetrumphotogrammen hervortrat und eine sehr genaue Messung der fraglichen Linie $\lambda = 3232$ gestattete; selbstverständlich photographirten wir auch Eisenstandards zur Controle mit.

Die Aufnahmen wurden mit unserem grossen Concavgitter gemacht. Die Genauigkeit der zumeist unscharfen Lithiumlinien dürfte $0 \cdot 05$ A. E. betragen, bei der von uns an verschiedenen kurz exponirten Lithiumplatten gemessenen Linie $\lambda = 3232$ aber wohl auf $0 \cdot 02$ A. E. gesteigert worden sein. Die letztge-

---

[1] Astrophysical Journal Bd. III, S. 128.

[2] Preussische Akad. d. Wiss. Berlin 1890, siehe auch Watt's »Index of Spectra» 1893.

[3] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien. Bd. CVI, Abth. II, December 1897.

nannte Lithiumlinie ist nämlich einseitig verbreitert (nach Roth) und in derselben Richtung unscharf. Wir erhielten die Linie bald umgekehrt, bald nicht. Misst man die Mitte der nicht umgekehrten Linie, welche etwas reichlich belichtet worden war, bei kräftig (»hart«) entwickelten Platten, so kann man den dominirend hellen Linienkern nicht mehr von der einseitigen schwächeren Verbreiterung trennen und man erhält dann stark schwankende Werthe von durchschnittlich $\lambda = 3232 \cdot 96$. Exner und Haschek gaben dieser Linie den Werth $\lambda = 3232 \cdot 91$. Exponirt man aber kurz, so erhält man die Linie schmal und sehr scharf messbar und der nunmehr constante Werth der Wellenlänge wurde von uns mit $\lambda = 3232 \cdot 798$ bestimmt. Hält man diese Zahl den Kayser und Runge'schen Werthen der entsprechenden Bogenlinien mit $\lambda = 3232 \cdot 77$ entgegen, so ergibt sich eine weit geringere Abweichung zwischen Funken und Bogen als Exner und Haschek fanden, demzufolge entfällt nach unseren Versuchsergebnissen und Messungen der Grund, irgend welche beträchtliche Verschiebung dieser Linie im Funkenspectrum gegenüber dem Bogenspectrum annehmen zu können. Für die Linie $\lambda = 4602 \cdot 46$ fanden wir diesen Werth als Mittel von 10 Bestimmungen mit dem möglichen Fehler von 0·05 A. E.; diese Linie hat aber ein sonderbares Aussehen, weil die Umkehrungserscheinung[1] ungewöhnlich breit ist, und deshalb schwer messbar wird und weil der angrenzende Theil nach Roth zu stärker verbreitert erscheint. Es ist somit das Phänomen analog dem in der vorigen Abhandlung beschriebenen Verhalten einseitig verbreiterter Linien. Übrigens kommen sowohl im Bogen- als auch im Funkenspectrum mehrfach nach Roth verbreiterte Linien vor, so dass dieses Phänomen keinen principiellen Unterschied zwischen beiden Arten von Spectren darbietet.

Die von Exner und Haschek geführte Lithiumlinie $\lambda = 2815 \cdot 55$ konnten wir trotz aller Bemühung bei Verwendung unserer reinen Lithiummetallelektroden nicht erhalten, obschon wir andere Nebenlinien, welche die Genannten bei ihrer Versuchsanordnung wegen geringer Lichtintensität nicht erhalten konnten sehr deutlich photographirten. Nach unserer Ansicht muss deshalb die Linie $\lambda = 2815 \cdot 55$ aus der Reihe der Lithiumlinien gestrichen werden.

Lithium.

Eder und Valenta				Kayser und Runge		
Flammenspectrum	Funkenspectrum	i	Bemerkung	Bogenspectrum	i	Bemerkung
6708	6708·2	10	Von uns gesehen, aber nicht gemessen	6708·2	10	meist umgekehrt
6103	6103·77	10		6703·77	10	»
	4972·11	4		4972·11	5	unscharf gegen Roth
4602	4602·46	10	umgekehrt, verbreitert nach Roth	4602·37	10	umgekehrt
	4273·52	4	unscharf, gegen Roth	4273·44	4	unscharf nach Roth
	4132·57	6	unscharf, nach beiden Seiten stark verbreitert	4132·44	8	unscharf nach beiden Seiten
	3985·90	1	unscharf nach Roth	3985·94	2	unscharf nach Roth
				3915·2	5	unscharf, nach beiden Seiten umgekehrt
				3838·3	1	unscharf nach Roth
				3794·9	4	unscharf nach beiden Seiten
				3718·9	1	unscharf nach beiden Seiten
				3670·6	1	unscharf nach beiden Seiten

[1] Der helle Streifen im Spectrumnegative.

Eder und Valenta				Kayser und Runge		
Flammenspectrum	Funkenspectrum	i	Bemerkung	Bogenspectrum	i	Bemerkung
3232·8	3232·798	8	bei kurzer Belichtung scharf, bei längerer verbreitert nach Roth	3232·77	8	meist umgekehrt
	2741·57	2		2741·39	5	»
				2562·60	4	»
				2475·13	4	»
				2425·55	2	»
				2394·54	1	»

Die Intensität der hellsten Linie $i = 10$, jene der schwächsten $= 1$.

Vergleicht man diese drei Spectren, so ergibt sich, dass das Flammenspectrum naturgemäss sehr linienarm ist, das Funken- und Bogenspectrum dagegen differiren unter sich weniger als dies bei Kalium und Natrium der Fall ist. Wir fanden keine einzige Lithiumlinie im Funken, welche mit charakteristischer Helligkeit sich vom Bogenspectrum unterscheiden würde, während beim Natrium- und noch mehr beim Kaliumfunkenspectrum viele charakteristische Linien auftauchen, die im Bogen fehlen. Es scheint uns der Zuwachs von hellen Linien im Funkenspectrum gegenüber dem Bogenspectrum in einem gewissen Zusammenhange mit dem Atomgewichten dieser Gruppe von Elementen zu stehen, da diese Erscheinung am stärksten bei Kalium, weniger bei Natrium und noch weniger oder nicht beim Lithium auftritt.

Wien, photochemisches Laboratorium der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt.